

УДК 678.746.52 : 620.193.4 : 543.552

*Лілія БАЗИЛЯК¹, Андрій КИЦЯ¹, Денис КАЛІН², Ярослав ЗІНЬ³,
Олександр РЕШЕТНЯК²*

АНТИКОРОЗІЙНА АКТИВНІСТЬ НАНОРОЗМІРНОГО ПОЛІАНІЛІНУ ОТРИМАНОГО В ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ *d*-ЕЛЕМЕНТІВ

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, 79053, Львів, Україна
e-mail: bazylyak.L.I@nas.gov.ua*

²*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

³*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, 79053 Львів, Україна*

*Методом окиснювальної поліконденсації аніліну в присутності іонів *d*-елементів синтезовані зразки нанорозмірного поліаніліну (ПАН). Встановлено, що за присутності в реакційному середовищі іонів Zn^{2+} формуються нанопластинки ПАН, в присутності іонів Co^{2+} і Ni^{2+} утворюються нанострижні, тоді як в присутності іонів Cu^{2+} – глобули діаметром 200–400 нм, при чому такі метали не входять до складу кінцевого продукту. Методом потенціодинамічної поляризації визначені значення струмів корозії алюмінієвого сплаву Д16 в середовищі синтетичного кислого дощу з добавками синтезованого ПАН і виявлено, що значення струмів корозії залежать від морфології отриманого продукту. На основі співставлення результатів потенціодинамічних досліджень з даними електронної мікроскопії встановлено, що антикорозійна активність нанорозмірного ПАН зростає залежно від форми його агрегатів в послідовності: «пластинки < глобули < нанострижні».*

Ключові слова: наноструктурований поліанілін, корозія, алюмінієвий сплав.

Вступ

Одним з перспективних напрямків досліджень в теорії і практиці захисту металів від корозії є створення та вивчення властивостей електропровідних полімерів [1–3] як інгібіторів корозії металів та захисних покриттів [4–6]. На думку багатьох дослідників, такі речовини можуть з часом замінити токсичні пасивуючі пігменти на основі хроматів [7–8], зокрема, вже на сьогодні відомими промисловими пігментами (на основі електропровідних полімерів є Versicon (*Allied-Signal, Ink., USA*), Ormescop (*Ormescop Chemie GmbH, Germany*) та ін.

Серед широкого спектру електропровідних полімерних матеріалів поліанілін (ПАН) [9] заслуговує на особливу увагу науковців, оскільки володіє низкою унікальних фізико-хімічних властивостей, зокрема характеризується високою стабіль-

ністю в різних умовах, можливість проведення зміни хімічних та електричних властивостей допуванням/дедопуванням, простою синтезу і низькою собівартістю використовуваних реагентів для його проведення, а також широким спектром можливого використання при створенні антикорозійних покриттів. Зокрема, в роботі [10] досліджені покриття на основі ПАН, полі-3-гексилтіофену, полі-3-октилтіофену, полі-3-тієнілметилацетату та полі-3-тієнілетилацетату і встановлено, що найкращими протекторними властивостями володіють покриття власне на основі ПАН.

Вважається [11–14], що антикорозійна активність ПАН спричинена багатьма факторами, зокрема його стандартний електродний потенціал рівний 0,43 В (відн. н. к. е.), тобто непористе покриття з ПАН за своїми властивостями буде схожим до покриття з мідно-срібного сплаву. Іншою важливою властивістю ПАН є його каталітична редокс-активність, завдяки якій можливою є пасивація металів в присутності хлорид-аніону. Виділяють три фази антикорозійної дії покриттів на основі ПАН [11]. Перша фаза – пасивація поверхні металу, друга – активний антикорозійний захист за участю допованої форми ПАН і третя – перехід до бар'єрного захисту після незворотнього переходу протонованої форми ПАН в непротоновану. Детально реакції, які відбуваються на поверхні заліза та його сплавів, розглянуті в роботах [12–14] і представлені на схемі (див. рис. 1).

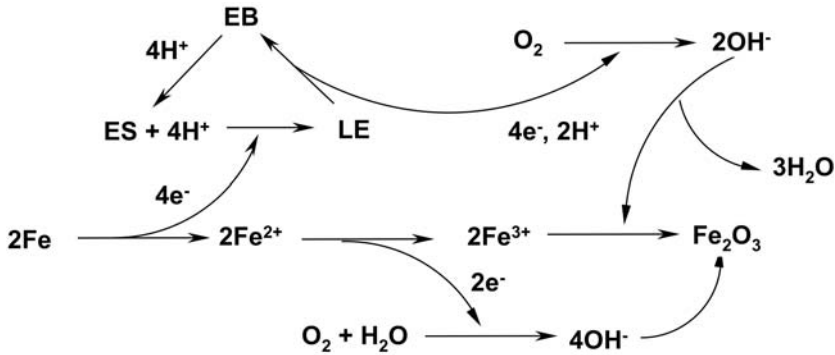


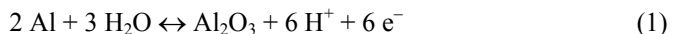
Рис. 1. Механізм дії ПАН як редокс-каталізатора утворення пасивуючого шару.

EB – емеральдинова основа, ES – сіль емеральдинової основи,

LE – лейкоемеральдинова основа [12–14].

В захисних покриттях можливим є використання як провідної (сіль емеральдинової основи), так і непровідної (емеральдинова основа) форм ПАН. В першому випадку покриття буде відігравати функцію пасивуючого шару, який за своїми властивостями є схожим до покриття з мідно-срібного сплаву. У випадку ж застосування непровідної форми, ПАН буде відігравати роль інгібітора корозії.

Відомими є також дослідження антикорозійної активності ПАН-покриттів на поверхнях кольорових металів та їх сплавів, зокрема сплавів на основі алюмінію [15–19]. Механізм дії пасивуючої плівки в такому випадку є схожим до механізму пасивації заліза і його можна подати у вигляді наступних перетворень (1) – (3) [18]:





де LS – лейкомеральдинова сіль.

Перспективним напрямком використання ПАН при захисті металів від корозії є введення його до складу лакофарбових композицій як антикорозійного пігменту [20]. При цьому, основною вимогою до таких пігментів є їх висока дисперсність – розмір частинок не повинен перевищувати 100–200 нм [12]. Водночас, на антикорозійні характеристики ПАН має вплив також форма отримуваних в процесі поліконденсації агломератів.

В попередній роботі [21] досліджений вплив окремих іонів *d*-елементів на кінетику формування, розмір і форму отримуваного ПАН, встановлено, що форма отримуваних агломератів ПАН залежить від природи *d*-елемента, а також показано, що такі іони можуть відігравати роль каталізатора розкладу персульфату амонію (у випадку іонів Cu^{2+} і Co^{2+}) або інгібітору процесу поліконденсації аніліну (у випадку Zn^{2+}). Метою даної роботи було дослідити антикорозійну активність зразків ПАН різної структури (аморфні глобули, пластинки, нанострижні), отриманих в присутності іонів Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та Zn^{2+} і показати можливість їх використання як пігментів при захисті металів від корозії.

Матеріали та методи дослідження

Синтез нанорозмірного ПАН різної структури в присутності іонів *d*-елементів проводили за методикою [21] окиснювальною поліконденсацією аніліну (Ан) («ч.»), «Сфера Сім»), який додатково переганяли під вакуумом. Окисником слугував пероксидисульфат амонію (ПДСА) (*Merck*, $\geq 98,0\%$), а для створення кислого середовища використовувалася льодяна оцтова кислота CH_3COOH (ГОСТ 61–75).

Для отримання зразків нанорозмірного ПАН різної структури використані такі солі металів *d*-елементів: $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*, $\geq 98,0\%$).

Дослідження форми агломератів та елементного складу синтезованих зразків нанорозмірного ПАН проводилися за методом електронної мікроскопії з використанням сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) EVO-40XVP (*Carl Zeiss*) (прискорювальна напруга 0,2–30 кВ, кратність збільшення 7x – 1000000x, матеріал катоду – вольфрам) із системою енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350 (з опцією кількісного аналізу елементів в діапазоні від бору до плутонію).

Для проведення досліджень з вивчення антикорозійної активності нанорозмірного ПАН використаний алюмінієвий сплав Д16 (ГОСТ 4784–97). Такий сплав використовують для силових елементів конструкцій літаків, кузовів автомобілів, для деталей, які працюють в широкому діапазоні температур, а тому розробка способів їх захисту від корозії є актуальним завданням.

Для порівняння антикорозійної активності синтезованих нанорозмірних зразків ПАН з промисловими пігментами використаний цинкмолібдатний антикорозійний пігмент *Actirox 106* (*Nubiola USA, Inc.*).

Характеристики корозійних процесів, які відбуваються на поверхні сплаву Д16, досліджували методом потенціодинамічної поляризації з використанням потенціостату Gill AC (*ACM Instruments*). Електродом порівняння був насичений хлорид-срібний електрод типу ЭВЛ–1М1, допоміжним слугував платиновий електрод.

Швидкість зміни потенціалу складала 1 мВ/с. За поляризаційними кривими визначали значення струмів корозії екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних кривих на потенціал корозії. На зразках для електрохімічних досліджень виокремлювали робочу частину площею 1 см² нанесенням ізоляційного водостійкого лакового покриття, після чого зразки поміщали в робочий розчин (суспензія синтезованих зразків нанорозмірного ПАН різної структури (1 г/л) у водному розчині сульфатної кислоти, рН = 4,5). Потенціодинамічні дослідження проводили після 3-х та 24-х год. витримки відповідних зразків у корозійному середовищі.

Результати досліджень та їх обговорення

Зразки нанорозмірного ПАН отримані окиснювальною поліконденсацією аніліну (Ан) у водному середовищі при кімнатній температурі за наступних початкових концентрацій реагентів: $C_0(\text{Ан}) = 0,2$ моль/л, $C_0(\text{ПДСА}) = 0,3$ моль/л, $C_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,6$ моль/л, $C_0(\text{Me}^{2+}) = 0,1$ моль/л [21].

Результати дослідження форми, розміру та елементного складу отриманих зразків ПАН наведені на рис. 2 і в таблиці. Встановлено, що на форму і розмір утворених агломератів ПАН значний вплив має природа *d*-елементу. Так, за присутності в реакційному середовищі іонів Zn^{2+} формуються нанопластинки ПАН у вигляді лаврових листочків, в присутності іонів Co^{2+} і Ni^{2+} утворюються нанострижні, тоді як в присутності іонів Cu^{2+} – глобули діаметром 200–400 нм. Практично повна відсутність металів в отриманих зразках (за винятком ПАН–Cu) дозволяє припустити, що відповідні іони відіграють роль катализаторів (у випадку Co^{2+} , Ni^{2+}) або інгібіторів (Zn^{2+}) поліконденсації Ан [21].

Таблиця

Розмір агломератів та вміст металів в зразках нанорозмірного ПАН, отриманого в присутності іонів Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та Zn^{2+}

Зразок	Форма агломератів / розмір, нм	Вміст металу, % мас.
ПАН	Глобули / 500÷1500	–
ПАН–Zn	Пластинки / (1000÷3000)×(2000÷5000)×(50÷100)	0,03
ПАН–Cu	Глобули / 200÷400	0,61
ПАН–Co	Нанострижні / (50÷300)×(500÷2000)	0,03
ПАН–Ni	Нанострижні / (150÷200)×(700÷1000)	0,06

Водночас, деяка кількість міді в зразку ПАН–Cu (див. таблицю) може вказувати на утворення *d*– π комплексів [22–23] в процесі поліконденсації аніліну [21].

З метою вивчення антикорозійної активності синтезованих зразків ПАН за методом потенціодинамічної поляризації досліджені характеристики корозійних процесів, які відбуваються на поверхні сплаву Д16 (див. рис. 3).

Встановлено (рис. 4), що значення струмів корозії (*I*) сплаву Д16 в синтетичному кислому дощі в присутності синтезованих зразків ПАН знижуються в 2–250 разів залежно від умов синтезу ПАН, при чому, в присутності зразка ПАН–Ni значення *I* наближається до такого, як і у випадку промислового цинкмолібдатного антикорозійного пігменту *Actirox* 106, тобто $1,9 \times 10^{-4}$ і 1×10^{-4} мВ для ПАН–Ni та *Actirox* 106 відповідно.

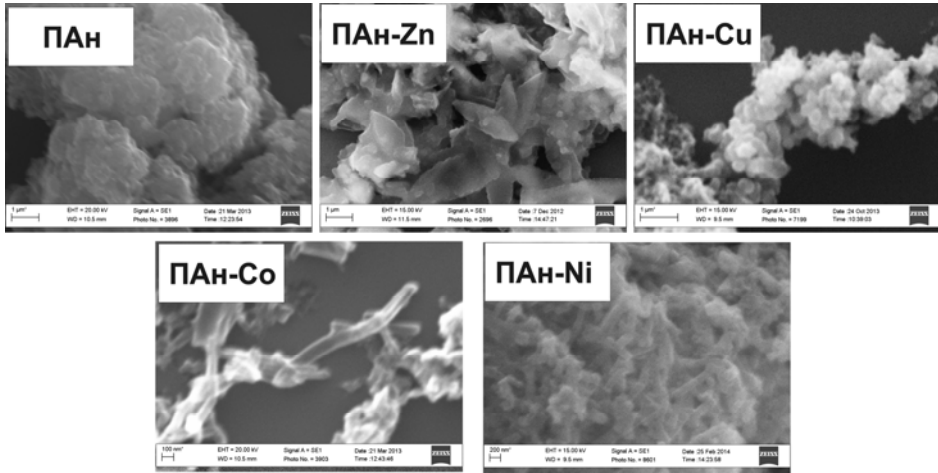


Рис. 2. СЕМ-зображення зразків нанорозмірного ПАн, отриманого у відсутності металів d -елементів та в присутності іонів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} .

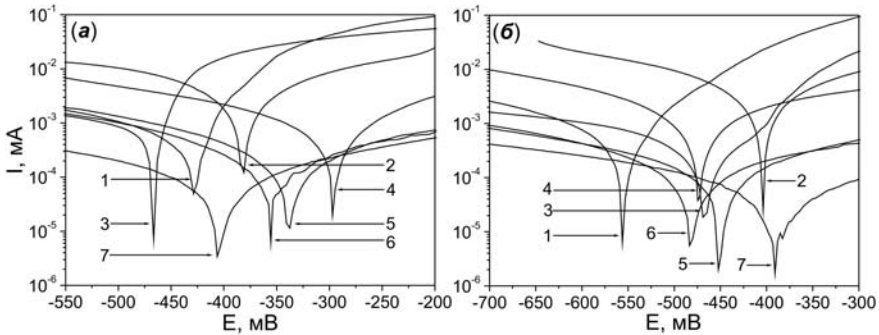


Рис. 3. Потенціодинамічні поляризаційні залежності для сплаву Д16 в середовищі синтетичного кислого дощу з додатками синтезованих пігментів через 3 (а) та 24 (б) год. витримки. 1 – без добавок, 2 – ПАн, 3 – ПАн-Zn, 4 – ПАн-Cu, 5 – ПАн-Co, 6 – ПАн-Ni, 7 – *Actirox* 106. Концентрація пігментів становила 1 г/л.

Як видно з рис. 4, після витримки зразка Д16 в середовищі кислого дощу впродовж 24 год. значення струму корозії зростає на 30 %, що свідчить про поступове руйнування оксидної захисної плівки Al_2O_3 і пришвидшення корозії сплаву. Водночас, в присутності добавок синтезованих пігментів до корозійного середовища такі значення знижуються на 10–30 %. Відомо [24], що процеси корозії алюмінієвих сплавів здебільшого зосереджені навколо зерен приповерхневих інтерметалідів (наприклад Al_2Cu), в результаті чого в корозійне середовище вивільняються іони Cu^{2+} , які, в свою чергу, є активаторами корозії і сприяють утворенню вторинних зародків корозії. Таким чином, зважаючи на умови проведення досліджень, можна припустити, що гранули ПАн відіграють роль адсорбера іонів Cu^{2+} , зменшуючи

імовірність утворення вторинних зародків корозії. Таке припущення виглядає досить імовірним зважаючи на отримані експериментальні результати, а саме на те, що краща антикорозійна активність спостерігається для зразків з найбільш впорядкованою формою агломератів (ПАН–Ni). Водночас, впливом залишкових кількостей металу в зразках ПАН можна знехтувати, оскільки 1) їх можлива концентрація в корозійному середовищі не перевищує 10^{-6} – 10^{-5} моль/л, а також 2) зразок ПАН–Zn проявляє найгіршу антикорозійну активність.

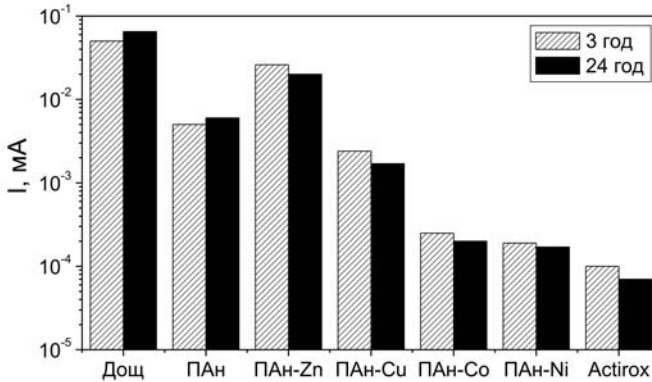


Рис. 4. Значення струмів корозії сплаву Д16 в середовищі синтетичного кислого дощу через 3 та 24 год. витримки.

Висновки

На основі проведених досліджень встановлено, що додавання до реакційної суміші іонів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} і Ni^{2+} в процесі окиснювальної поліконденсації аніліну впливає на форму і розмір отриманого нанорозмірного ПАН. Досліджена антикорозійна активність отриманих зразків ПАН. Виявлено, що всі отримані зразки інгібують корозію алюмінієвого сплаву Д16. Розраховані значення струмів корозії і показано, що вони залежать від форми глобул ПАН. Встановлено, що найкращими інгібувальними характеристиками володіють нанострижні ПАН–Co і ПАН–Ni. На основі співставлення результатів потенціодинамічних досліджень з даними електронної мікроскопії можна зробити висновок, що антикорозійна активність нанорозмірного ПАН зростає залежно від його форми в такій послідовності: «пластинки << глобули << нанострижні».

ЛІТЕРАТУРА

1. Heeger A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // *Curr. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 1. – P. 247–267.
2. MacDiarmid A. G. «Synthetic metals»: a novel role of organic polymers // *Curr. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 1. – P. 269–279.

3. *Sapurina I. Yu., Stejskal J.* The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products // *Russ. Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 79, №12. – P. 1123–1143.
4. *He J., Gelling V. J., Tallman D. E., Bierwagen G. P., Wallace G.* Conducting Polymers and Corrosion III. A Scanning Vibrating Electrode Study of Poly(3-octyl pyrrole) on Steel and Aluminum // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – Vol. 147, № 10. –P. 3667–3672.
5. *Chang K. C., Jang G. W., Peng C. W., Lin C. Yu, Shieh J. C., Yeh J. M., Yang J. C., Li W. T.* Comparative electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSA-doped polyaniline / Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 52. – P. 5191–5200.
6. *Stejskal J., Trchová M., Bober P., Humpolíček P., Kašpárková V., Sapurina I., Shishov M. A. Varga M.* Conducting Polymers: Polyaniline // *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology.* – 2015. – P. 1–44.
7. *Sitaram S. P., Stoffer O. J., O'Keefe T. J.* Application of conducting polymers in corrosion protection // *J. Coat. Technol.* – 1997. – Vol. 69. – P. 65–69.
8. *He J., Gelling V.J., Tallman D.E., Bierwagen G. P., Wallace G.* Conducting Polymers and Corrosion III. A Scanning Vibrating Electrode Study of Poly(3-octyl pyrrole) on Steel and Aluminum // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – Vol. 147. – P.3667–3672.
9. *Ciric-Marjanovic G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synthetic Met.* – 2013. – Vol. 177. – P. 1–47.
10. *Thompson K.G., Bryan C.J., Benicewicz B.C. et al.* Report LA-UR-92-360, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 1991.
11. *Schauer T., Joos A., Dulog L. et al.* Protection of iron against corrosion with polyaniline primers // *Progr. Org. Coat.* – 1998. – Vol. 33. – P. 20–27.
12. *Wessling B.* Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline) // *Synth. Met.* – 1998. – Vol. 93. – P. 143–154.
13. *Wessling B.* Passivation of Metals by Coating with Polyaniline: Corrosion Potential Shift and Morphological Changes // *Adv. Mater.* – 1994. – Vol. 6. – P. 226–228.
14. *Lu W., Elsenbaumer R., Wessling B.* Corrosion protection of mild steel by coatings containing Polyaniline // *Synth. Met.* – 1995. – Vol. 71. – P. 2163–2166.
15. *Reshetnyak O. V., Yatsyshyn M. M.* Corrosion Protection of Aluminium and Al-Based Alloys by Polyaniline and Its Composites // *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials. Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology* // Eds: Olexandr Reshetnyak, Gennady Zaikov. – Apple Academic Press, Inc. – NJ, USA. – Hardback. ISBN: 978-1-771883-42-9. – Chapter 8. – 2016. – (in press).
16. *Racicot R., Brown B., Yang S.C.* Corrosion Protection of Aluminum Alloys by Double-Strand Polyaniline // *Synth. Met.* – 1997. – Vol. 85. – P. 1263–1264.
17. *Epstein A. J., Smallfield J. A. O., Guan H., Fahlman M.* Corrosion Protection of Aluminum and Aluminum Alloys by Polyanilines: A Potentiodynamic and Photoelectron Spectroscopy Study // *Synth. Met.* – 1999. – Vol. 102. – P. 1374–1376.
18. *Tallman D. E., Pae Y., Bierwagen G. P.* Conducting Polymers and Corrosion: Part 2 – Polyaniline on Aluminum Alloys // *Corrosion.* – 2000. – Vol. 56. – P. 401–410.
19. *Ogurtsov N. A., Pud A. A., Kamarchik P., Shapoval G. S.* Corrosion inhibition of aluminum alloy in chloride mediums by undoped and doped forms of polyaniline // *Synth. Met.* – 2004. – Vol. 143. – P. 43–47.
20. *Sathiyarayanan S., Azim S. S., Venkatachari G.* Corrosion resistant properties of polyaniline-acrylic coating on magnesium alloy // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – Vol. 253. – P. 2113–2117.
21. *Киця А., Базиляк Л., Калін Д., Решетняк О.* Вплив іонів Co²⁺, Cu²⁺ і Zn²⁺ на кінетику синтезу та морфологію отриманого поліаніліну // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2016. – (стаття прийнята до друку).

22. *Moriuchi T., Hirao T.* Design and redox function of conjugated complexes with polyanilines or quinonediimines // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 45 – P. 347–360.
23. *Amaya T., Saio D., Hirao T.* Template synthesis of polyaniline / Pd nanoparticle and its catalytic application // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – Vol. 48. P. 2729 – 2732.
24. *Scully J. R., Knight T. O., Buchheit R. G., Peebles D. E.* Electrochemical Characteristics of Al₂Cu, Al₃Ta, and Al₃Zr Intermetallic Phases and Their Relevancy to the Localized Corrosion of Al Alloys // *Corrosion Sci.* – 1993. – Vol. 35. P. 185–194

SUMMARY

Liliya BAZYLYAK¹, Andriy KYTSYA¹, Denys KALIN², Yaroslav ZIN³, Olexandr RESHETNYAK²

ANTICORROSION ACTIVITY OF NANOSIZED POLYANILINE OBTAINED IN THE PRESENCE OF IONS OF *d*-ELEMENTS

¹*L.M. Lytvynenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine
Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine
e-mail: bazylyak.L.I@nas.gov.ua*

²*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

³*G.V. Karpenko Physico-Mechanical Institute
National Academy of Sciences of Ukraine
Naukova Str. 5, 79053 Lviv, Ukraine*

The samples of nanosized polyaniline (PAN) using the method of oxidative polycondensation of aniline in the presence of ions of *d*-elements were synthesized. Using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy it was found that in the presence of Zn²⁺ in the reaction medium the laurel-leaf-like PAN nanoplates with the thickness 50–100 nm were formed, in the presence of Co²⁺ and Ni²⁺ 50–200 nm nanorods of PAN were formed and in the presence of Cu²⁺ 200–400 nm PAN globules were formed and, at the same time, such metals are not included in the final products. By the method of potentiodynamic polarization the characteristics of corrosion processes that occur on the surface of aluminum alloy D16 in the medium of synthetic acid rain with the additions of synthesized PAN were investigated. The values of currents of corrosion were determined using the approximations of polarization curves. It was found, that in the presence of synthesized samples of PAN the currents of corrosion are reduced in 2–250 times depending on the morphology of the synthesized PAN and the corrosion inhibition of PAN nanorods is commensurate with the efficiency of industrial pigment *Actirox* 106. Based on the comparison of potentiodynamic polarization data and scanning electron microscopy images it was shown that anticorrosion activity of nanodimension PAN grows depending on the form as follows: «nanoplates < globules < nanorods».

Keywords: nanosized polyaniline, corrosion, aluminum alloy.

Стаття надійшла: 25.04.2016.

Після доопрацювання: 26.07.2016.

Прийнята до друку: 08.08.2016.